



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 07 952 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
H 01 L 21/3063
B 81 C 1/00

②1 Aktenzeichen: 102 07 952.8
②2 Anmeldetag: 25. 2. 2002
④3 Offenlegungstag: 4. 9. 2003

DE 102 07 952 A 1

- ⑦1 Anmelder:
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE
- ⑦4 Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336 München
- ⑦2 Erfinder:
Wehrspohn, Ralf, Dr., 06108 Halle, DE; Gösele,
Ulrich M., Prof. Dr., 06114 Halle, DE; Nielsch,
Kornelius, 06112 Halle, DE; Choi, Jinsub, 06120
Halle, DE; Reiche, Manfred, Dr., 06132 Halle, DE;
Alexe, Marin, Dr., 06120 Halle, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

US 61 39 713
US 45 28 260
EP 06 94 916 A2
EP 05 67 896 A1
WO 01 39 986 A1

MASUDA,Hideki,et.al.: Self-repair of ordered
pattern of nanometer dimensions bases on
self-compensation properties of anodic porous
alumina. In: Applied Physics
Letters,Vol.78,No.6,2001,S.826-828;;
MASUDA,Hideki,et.al.: Highly ordered
nanochannel-array architecture in anodic alumina.
In:
Appl.Phys.Lett.71,19,10.Nov.1997,S.2770-2772;;
PANG,S.W.,et.al: Direct nano-rpinting on Al
substrate using a SIC mold. In:
J.Vac.Sci.Technol.B16,3,May/June
1998,S.1145-1149;;
JP 05004232 A., In: Patent Abstracts of Japan;;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung
- ⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von
hochgeordneten Porenstrukturen in porösem Alumini-
umoxid unter Verwendung eines Nanoimprint-Stempels,
sowie ein Verfahren zur Herstellung des Stempels und
den Stempel selbst.

DE 102 07 952 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von porösem Material, insbesondere von porösem Aluminiumoxid, mit periodischer Porenanordnung unter Verwendung eines Stempels sowie ein Verfahren zur Herstellung des Stempels.

[0002] Auf dem Gebiet der Nanotechnologie geht die Entwicklung hin zu immer feineren Strukturen mit immer kleineren und wohldefinierten Abmessungen, die im Submikrometerbereich liegen. Ein spezieller Bereich der Nanotechnologie befasst sich mit regelmäßigen Anordnungen von Löchern bzw. Röhren mit im Submikrometerbereich liegenden zumindest im Wesentlichen identischen Lochdurchmessern in einem Substrat. Anwendungen finden derartige hochgeordnete zwei- bzw. dreidimensionale Strukturen beispielsweise in optischen Bauelementen, z. B. photonischen Kristallen, hochdichten magnetischen Speichermedien, aber auch in Strukturen, die zur Templatsynthese von monodispersen Nanostäben oder Nanoröhren benötigt werden. Diese können in optischen, elektronischen, chemischen oder biologischen Bereichen zum Einsatz kommen. Weitere Anwendungen umfassen das Gebiet von Feinfiltern.

[0003] Herkömmliche Strukturierungsverfahren zur Herstellung von Submikrometerstrukturen, beispielsweise von hochgeordneten Porenanordnungen, basieren auf Photolithographie oder Ionenstrahlolithographie und plasmachemischer Strukturierung.

[0004] Eine andere Möglichkeit der Herstellung von hochgeordneten Porenanordnungen basiert auf dem elektrochemischen Ätzen von Aluminium. Seit langem ist bekannt, dass bei der Anodisation von Aluminium unter bestimmten Bedingungen poröse Aluminiumoxidstrukturen mit Lochdurchmessern im Submikrometerbereich entstehen. Im Jahre 1995 beobachtete Hideki Masuda von der Tokio University, Japan, dass unter bestimmten Bedingungen selbstgeordnete Porenstrukturen erreicht werden können. Typische mittlere Porenabstände betragen dabei 50, 65, 110 oder 500 nm.

[0005] Bekannt sind auch sogenannte Nano-Prägeverfahren, auch Nanoimprint- oder Nanoindentations-Verfahren genannt, die zur Erzeugung von Submikrometerstrukturen in Polymerfilmen verwendet werden, die beispielsweise bei der photolithographischen Strukturübertragung auf ein Substrat eingesetzt werden (US Patent 5,772,905).

[0006] Ähnliche Nanoimprint-Verfahren können auch eine gezielte Bildung von porösem Aluminiumoxid unterstützen. Das US Patent 6,139,713 beschreibt beispielsweise den Vorgang des direkten Prägens von Vertiefungen in die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit Hilfe eines Stempels und die anschließende Bildung von röhrenförmigen Poren in Aluminiumoxid durch elektrochemisches Ätzen des Aluminiumsubstrats, wobei die Poren einen Abstand aufweisen, der nach Aussage der Schrift dem Abstand der durch den Stempel erzeugten Vertiefungen im Aluminiumsubstrat identisch ist.

[0007] Darüber hinaus beschreibt eine Reihe weiterer Veröffentlichungen die Herstellung von geordneten porösen Aluminiumoxidstrukturen unter Verwendung der Nanoimprint-Technik (H. Masuda et al., Appl. Phys. Lett. 71, 2770 (1997); S. W. Pang et al., J. Vac. Sci. Techn. B16, 1145 (1998); H. Masuda et al., Jap. J. Appl. Phys. 38, L1403 (1999); H. Masuda et al., Jap. J. Appl. Phys. 39, L1039 (2000); H. Asoh et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19, 569 (2001)). Obwohl in den meisten Veröffentlichungen hexagonal angeordnete Porenstrukturen in Aluminiumoxid beschrieben sind, können mit Hilfe der Nanoimprint-Technik auch andere Anordnungen, wie beispielsweise quadratische

oder Graphitgitter-Anordnungen erzeugt werden (H. Masuda et al., Adv. Mater. 13, 189 (2001)).

[0008] Des weiteren beschreibt H. Masuda, dass beim Auslassen von einzelnen Abdrücken in der Oberfläche des Aluminiumsubstrats, d. h. bei einer bewussten Erzeugung von Gitterfehlstellen, an den Fehlstellen trotzdem Poren wachsen. Durch diesen "Selbstreparatureffekt" werden in einer regelmäßigen Anordnung Gitterfehlstellen, z. B. nicht vorhandene oder misslungene Abdrücke des Stempels, selbst ausgeheilt (H. Masuda et al., Appl. Phys. Lett. 78, 826 (2001)).

[0009] Bekannt ist auch ein Verfahren zum Erzeugen eines hexagonalen Nanoimprint-Abdrucks in der Oberfläche eines Aluminiumsubstrats, bei dem ein Stempel verwendet wird, dessen Stempelfläche mit parallel zueinander verlaufenden länglichen, streifenförmigen Erhebungen versehen ist. Der Stempel wird ein erstes Mal auf die Oberfläche des Aluminiumsubstrats gedrückt und nach einer Verdrehung um 60 Grad bezüglich dem Aluminiumsubstrat ein zweites Mal auf die Oberfläche gedrückt. Dort, wo sich die linienförmigen Abdrücke des Stempels in der Oberfläche des Aluminiumsubstrates schneiden, werden auf diese Weise hexagonal angeordnete, Abdrücke erzeugt, welche als Ausgangspunkte für ein geordnetes Porenwachstum im anschließend gebildeten Aluminiumoxid dienen. Durch den zweimaligen Stempelvorgang und die Verdrehung des Stempels lässt sich folglich eine hexagonal angeordnete Porenstruktur mit einer Periodizität erzeugen, die kleiner ist als die Periodizität der linienförmigen Gitterstruktur auf der Stempelfläche.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung zu schaffen, deren Periodizität ungleich der der mittels eines Stempels in einer Materialschicht erzeugten Abdrücke ist. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur einfachen und kostengünstigen Herstellung des Stempels bereit zu stellen.

[0011] Zur Lösung der ersten Aufgabe ist erfindungsgemäß ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vorgesehen.

[0012] Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung, bei dem in einem Oberflächenbereich einer Materialschicht Keimstellen mit einem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) mit Hilfe eines Stempels erzeugt werden, dessen Stempelfläche zumindest bereichsweise mit periodisch angeordneten Erhebungen mit dem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) versehen ist, und der Oberflächenbereich der Materialschicht einer elektrochemischen Ätzlösung und einer elektrischen Spannung derart ausgesetzt wird, dass sich in Abhängigkeit von der Anordnung der Keimstellen und von der gewählten Spannung eine selbst organisierte regelmäßige Porenstruktur mit einem mittleren Porenabstand (D_{Por}) ausbildet, der ungleich dem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) ist.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet, um auf einem Aluminiumsubstrat eine poröse Aluminiumoxidschicht zu erzeugen, in der sich die regelmäßige Porenstruktur, insbesondere eine periodische Anordnung von röhrenförmigen Poren mit einem hohen Aspektverhältnis, ausbildet. Erfindungsgemäß lässt sich dabei ein mittlerer Porenabstand erreichen, der entweder größer oder kleiner als der mittlere Keimabstand ist.

[0014] Insbesondere lassen sich hierbei auf einfache Weise Porenanordnungen mit einem mittleren Porenabstand erzeugen, der kleiner als der mittlere Keimabstand, d. h. als der mittlere Abstand der Erhebungen auf der Stempelfläche des Stempels ist. Somit können feinere Porenanordnungen erzeugt werden, als dies bei einer 1:1-Übertragung der

Stempelstruktur, deren minimale Periodizität durch die zur Herstellung des Stempels verwendeten Lithographieverfahren begrenzt ist, auf die Materialschicht möglich wäre.

[0015] Vorteilhafterweise wird durch die Spannung ein mittlerer Porenabstand (D_{Por}) eingestellt, der kleiner als der mittlere Keimabstand (D_{Keim}) ist, wobei durch einen Selbstorganisationsprozess zusätzliche, zwischen den Keimstellen gelegene Poren gebildet werden.

[0016] Vorzugsweise wird die Spannung derart eingestellt, dass sich an jeder Keimstelle eine Pore und zusätzlich im Zentrum eines durch drei benachbarte Keimstellen gebildeten Dreiecks eine Pore ausbilden.

[0017] Bevorzugt wird die Spannung derart eingestellt, dass das Verhältnis $D_{\text{Por}}/D_{\text{Keim}}$ ungefähr 0,6 beträgt. Bei dieser Spannungseinstellung, beziehungsweise bei diesem Verhältnis von mittlerem Porenabstand D_{Por} zu mittlerem Keimabstand D_{Keim} , erweist sich der Selbstorganisations-effekt als besonders wirksam. Vor allem bei der Bildung von porösem Aluminiumoxid lassen sich auf diese Weise besonders gut "interstitielle" Poren erzeugen.

[0018] Zur Lösung der zweiten Aufgabe ist erfindungsgemäß ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 11 vorgesehen.

[0019] Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Herstellung eines Stempels, z. B. zur Anwendung bei dem voranstehend erläuterten Verfahren, bei dem in einem Oberflächenbereich eines Hilfssubstrats eine dreidimensionale erste Struktur erzeugt wird, zumindest auf den die erste Struktur aufweisenden Oberflächenbereich des Hilfssubstrats eine Hartmaterialschiicht derart aufgebracht wird, dass sich an der an das Hilfssubstrat angrenzenden Oberfläche der Hartmaterialschiicht eine zweite Struktur ausbildet, die zur ersten Struktur invers ist, die vom Hilfssubstrat wegweisende Oberfläche der Hartmaterialschiicht mit einem Trägersubstrat verbunden wird, und das Hilfssubstrat von der Hartmaterialschiicht gelöst wird.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von großflächigen Stempeln und ist darüber hinaus komplett VLSI-kompatibel, d. h. mit herkömmlichen, in der Halbleitertechnologie verwendeten Prozessen durchführbar.

[0021] Indem eine dreidimensionale erste Struktur zunächst in einem Hilfssubstrat erzeugt und dann als inverse Struktur auf die Hartmaterialschiicht übertragen wird, die schließlich von einem Trägersubstrat gehalten wird, lassen sich je nach Anwendung geeignete Materialien für das Hilfssubstrat, die Hartmaterialschiicht und das Trägersubstrat getrennt voneinander auswählen. So ist für das Hilfssubstrat unabhängig von der Hartmaterialschiicht und der Materialschiicht, aus der das poröse Material gebildet werden soll, ein Material auswählbar, das allein hinsichtlich der Erzeugung der dreidimensionalen ersten Struktur optimierbar ist. Beispielsweise lässt sich als Hilfssubstrat ein monokristalliner Siliziumwafer verwenden, in dem auf einfache Weise invertierte Pyramiden geätzt werden können.

[0022] Die Hartmaterialschiicht dagegen lässt sich direkt auf die Materialschiicht anpassen, in der die Keimstellen für die periodische Porenanordnung des porösen Materials erzeugt werden sollen. Ist beispielsweise die Erzeugung von porösem Aluminiumoxid aus einer Aluminiumschicht erwünscht, so erweist sich eine Hartmaterialschiicht aus Si_3N_4 , SiN , SiC , SiO_2 oder C mit einer Härte, die größer als die des Aluminiums ist, als besonders vorteilhaft, um in der Aluminiumschicht Abdrücke zu erzeugen.

[0023] Aufgrund der Festigkeit der Hartmaterialschiicht lassen sich die Keimstellen durch ein direktes Aufdrücken des Stempels auf die Materialschiicht erzeugen, so dass auf zusätzliche Verfahrensschritte verzichtet werden kann, bei

denen z. B. mit Hilfe des Stempels zunächst eine die Materialschiicht bedeckende Fotolackschiicht perforiert wird und anschließend durch die Löcher der Fotolackschiicht hindurch, z. B. mittels Ionenstrahlätzen, die Keimstellen in der Materialschiicht ausgebildet werden.

[0024] Um unter einem geeigneten Anpressdruck nicht zu zerbrechen, wird die Hartmaterialschiicht von einem Trägersubstrat gehalten. Das Trägersubstrat kann dabei allein hinsichtlich seiner Stabilitätseigenschaften ausgewählt werden, um eine gleichmäßige Druckverteilung auf die Hartmaterialschiicht und damit auf die zu prägende Materialschiicht zu erzielen.

[0025] Das Trägersubstrat, das vorzugsweise aus einem Kristallmaterial, insbesondere aus Silizium, gebildet ist, wird bevorzugt mittels Kleben oder Bonden mit der Hartmaterialschiicht verbunden.

[0026] Vorteilhafterweise ist zwischen der Hartmaterialschiicht und dem Trägersubstrat eine Zwischenschicht, insbesondere eine Schicht aus Spin-on-Glas angeordnet. Die Schicht aus Spin-on-Glas lässt sich leicht auf die Hartmaterialschiicht aufbringen, wobei sie als Pufferschiicht die zum Trägersubstrat weisende Oberfläche der Hartmaterialschiicht ein ebnet und einen besonders guten Haftuntergrund für die Verbindung mit dem Trägersubstrat bildet.

[0027] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Stempel zur bzw. bei Anwendung in dem voranstehend erläuterten Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung und hergestellt mit Hilfe des voranstehend erläuterten Herstellungsverfahrens, mit zumindest einem Trägersubstrat, auf dem zumindest eine Hartmaterialschiicht angeordnet ist, die zumindest an ihrer vom Substrat wegweisenden Oberfläche zumindest bereichsweise Erhebungen aufweist.

[0028] Vorteilhafterweise sind die Erhebungen periodisch angeordnet, wobei die Periodizität bevorzugt im Submikrometerbereich und insbesondere im Bereich einiger 10 nm bis einiger 100 nm liegt. Durch eine derartige Anordnung der Erhebungen lassen sich besonders hoch geordnete regelmäßige Porenstrukturen erzeugen.

[0029] Vorzugsweise sind die Erhebungen Pyramiden. Derartige pyramidale Erhebungen lassen sich auf besonders einfache Weise herstellen, indem bei der Stempelherstellung im Hilfssubstrat invertierte Pyramiden als dreidimensionale erste Struktur erzeugt werden, die sich beispielsweise in einem monokristallinen Siliziumwafer leicht ätzen lassen.

[0030] Durch die spitze Form der Erhebungen lassen sich darüber hinaus die zur Erzeugung der Keimstellen in der Materialschiicht benötigten Anpressdrücke des Stempels um einen Faktor 50 gegenüber herkömmlich verwendeten Stempeln reduzieren (H. Masuda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38, L140 (1999); S. Pang et al., J. Vac. Sci. Technol. B16, 1145 (1998)), was zum einen geringere Anforderungen an die Anpressvorrichtung und zum anderen zu einer reduzierten Bruchgefahr, d. h. einer erhöhten Lebensdauer des Stempels führt.

[0031] Nachfolgend wird die Erfindung rein beispielhaft und unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung beschrieben. Es zeigen:

[0032] Fig. 1a-c eine schematische Darstellung verschiedener Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung;

[0033] Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Abdrucks eines erfindungsgemäßen Stempels in einer Aluminiumschicht;

[0034] Fig. 3 eine schematische Darstellung der Porenanordnung in porösem Aluminiumoxid an der Oberfläche der Aluminiumoxidschiicht mit $D_{\text{Por}} = 0,5 D_{\text{Keim}}$;

[0035] Fig. 4 eine schematische Darstellung der Porenanordnung in porösem Aluminiumoxid an der Oberfläche der Aluminiumoxidschicht mit $D_{\text{Por}} = 0,6 D_{\text{Keim}}$;

[0036] Fig. 5 eine schematische Darstellung der Porenanordnung in Fig. 4 in einem von der Oberfläche entfernten Bereich der Aluminiumoxidschicht;

[0037] Fig. 6a-j eine schematische Darstellung verschiedener Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Stempels zum Erzeugen der in Fig. 2 gezeigten Abdrücke;

[0038] Fig. 7a, b Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Stempelfläche eines erfindungsgemäßen Stempels in Schrägsicht (a) und Draufsicht (b);

[0039] Fig. 8 eine REM-Aufnahme der Porenanordnung in Fig. 3;

[0040] Fig. 9 eine REM-Aufnahme der Porenanordnung in Fig. 4;

[0041] Fig. 10 eine REM-Aufnahme der Porenanordnung in Fig. 5; und

[0042] Fig. 11 eine REM-Aufnahme der Porenanordnung in Fig. 4 und Fig. 5 im Längsschnitt der röhrenförmigen Poren gesehen.

[0043] Zunächst wird anhand von Fig. 1 das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung erläutert. Dabei wird im nachfolgenden exemplarisch die Bildung von hochgeordnetem porösem Aluminiumoxid auf einer Aluminiumschicht beschrieben. Es ist aber ebenso denkbar, das Verfahren auf andere metallische Materialien, wie beispielsweise Titan, Niob oder Tantal, oder auf Halbleitermaterialien zu übertragen.

[0044] In einem, der Fig. 1a zu entnehmenden, ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Stempel 10, dessen Aufbau und Herstellung weiter unten näher beschrieben wird, mit seiner Stempelfläche 12 auf die Oberfläche 14 einer Aluminiumschicht 16 gedrückt. Auf der Stempelfläche 12 ist eine dreidimensionale Struktur ausgebildet, die periodisch angeordnete Erhebungen 18 aufweist.

[0045] Die Erhebungen 18 sind im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel hexagonal angeordnet, können aber auch ein quadratisches oder ein Graphit-Gitter bilden. Des Weiteren sind die Erhebungen 18 im hier beschriebenen Beispiel als spitze Pyramiden ausgeführt, obwohl sie in Varianten der Erfindung auch als Pyramiden mit abgerundeten Spitzen, als Pyramidenstümpfe, als Zylinder, Kegel, Kegel mit abgerundeten Kegelspitzen oder sphärisch ausgebildet sein können. Die hexagonal angeordneten pyramidalen Erhebungen 18 weisen einen mittleren Abstand auf, der hier – aus einem weiter unten deutlich werdenden Grund – Keimabstand D_{Keim} genannt wird und typischerweise im Submikrometerbereich, vorzugsweise im Bereich von einigen 10 nm bis einigen 1000 nm liegt. Die Höhe der Erhebungen 18 bewegt sich in einem ähnlichen Bereich.

[0046] Durch Andrücken des Stempels 10 an die Oberfläche 14 der Aluminiumschicht 16 wird, wie in Fig. 1b gezeigt, die dreidimensionale Struktur der Stempelfläche 12 invers auf die Oberfläche 14 der Aluminiumschicht übertragen, d. h. durch die Pyramiden 18 werden in der Oberfläche 14 der Aluminiumschicht 16 Vertiefungen 20 erzeugt, deren zweidimensionale Anordnung der Anordnung der Erhebungen 18 entspricht und in diesem Fall hexagonal ist (vgl. Fig. 2). Die Tiefe der Vertiefungen 20 richtet sich dabei nach der Größe des Anpressdrucks. Eine Tiefe von einigen 10 nm lässt sich beispielsweise durch einen Anpressdruck von einigen kN/cm² erreichen.

[0047] Anschließend wird die strukturierte Oberfläche 14 der Aluminiumschicht 16 einer elektrochemischen Ätzlösung, beispielsweise einer Schwefelsäure-, Oxalsäure- oder Phosphorsäurelösung, und einer Spannung U ausgesetzt und

anodisiert, wobei sich, wie in Fig. 1c zu sehen ist, auf der Oberfläche 14 der Aluminiumschicht 16 poröses Aluminiumoxid 22 bildet. Die Größe der sich ausbildenden Poren richtet sich dabei nach dem pH-Wert der elektrochemischen Ätzlösung, während der mittlere Porenabstand D_{Por} proportional zur angelegten Spannung U ist, wobei der Proportionalitätsfaktor 2,5 nm/V beträgt.

[0048] Bei der Erzeugung des porösen Aluminiumoxids 22 wirken die Vertiefungen 20 in der Oberfläche 14 der Aluminiumschicht 16 als Keimstellen für sich senkrecht zur Oberfläche 14 ausbildende röhrenförmige Poren 24.

[0049] Sofern die angelegte Spannung U gerade so gewählt wird, dass der Wert der Spannung entsprechend der oben genannten Proportionalität gerade dem Keimabstand D_{Keim} , d. h. dem mittleren Abstand der Vertiefungen 20, geteilt durch 2,5 nm/V beträgt, entstehen die röhrenförmigen Poren 24 an jedem Gitterplatz des hexagonalen Gitters, also immer dort, wo sich eine Vertiefung 20 befindet.

[0050] Erfindungsgemäß ist es jedoch vorgesehen, einen Porenabstand D_{Por} zu erzielen, der gerade nicht gleich dem Keimabstand D_{Keim} ist, sondern größer oder kleiner als der Keimabstand D_{Keim} ist. Dies wird dadurch erreicht, dass eine Spannung U eingestellt wird, die nicht D_{Keim}/x nm/V mit $x = 2,5$, sondern einem x ungleich 2,5 entspricht, und die Selbstorganisationseigenschaft des Porengitters ausgenutzt wird.

[0051] Wird die Spannung U derart eingestellt, dass $x = 5$ ist, so bilden sich, wie in Fig. 3 gezeigt, zusätzlich zu den auf den Gitterplätzen des hexagonalen Gitters erzeugten Poren 24 durch die Selbstorganisationseigenschaft der periodischen Porenanordnung jeweils zwischen zwei benachbarten Poren 24 gelegene Zusatzporen 26 aus, so dass $D_{\text{Por}} = 0,5 D_{\text{Keim}}$ erreicht wird.

[0052] Besonders gut lässt sich der Selbstorganisationseffekt des periodischen Porengitters ausnutzen, wenn die Spannung derart gewählt wird, dass das für das Verhältnis von Porenabstand zu Keimabstand

$$D_{\text{Por}}/D_{\text{Keim}} = \sqrt{\frac{13}{6}} \approx 0,6$$

gilt. In diesem Fall wird, wie in Fig. 4 dargestellt, jeweils im Zentrum eines durch jeweils drei benachbarte, an den Keimstellen 20 gewachsene Poren 24 gebildeten Dreiecks eine interstitielle Zusatzpore 26 erzeugt.

[0053] Unter Ausnutzung des Selbstorganisationseffektes lassen sich jedoch nicht nur Porenabstände D_{Por} erzeugen, die kleiner als der mittlere Keimabstand D_{Keim} sind, sondern auch Porenabstände D_{Por} , die größer als der mittlere Keimabstand D_{Keim} sind. In diesem Fall muss eine Spannung eingestellt werden, die entsprechend größer als diejenige Spannung ist, die zu dem Porenabstand $D_{\text{Por}} = D_{\text{Keim}}$ führen würde. Überzählige Keimstellen, d. h. zuviel erzeugte Vertiefungen 20, werden dann durch die Selbstorganisation der Porenanordnung reduziert bzw. ausgeheilt. Ein besonders geeignetes Verhältnis von mittlerem Porenabstand zu mittlerem Keimabstand ist hierbei $D_{\text{Por}}/D_{\text{Keim}} = 1,66$.

[0054] Bei der Festlegung der mittleren Porenabstände durch die Einstellung eines geeigneten Anodisationspotentials gilt näherungsweise, dass sich die Spannung U bei $D_{\text{Por}} = D_{\text{Keim}}$ zur Spannung U bei $D_{\text{Por}} \neq D_{\text{Keim}}$ gleich dem Verhältnis von mittlerem Porenabstand bei $D_{\text{Por}} = D_{\text{Keim}}$ zu mittlerem Porenabstand bei $D_{\text{Por}} \neq D_{\text{Keim}}$ verhält, d. h.

$$U(D_{\text{Por}} = D_{\text{Keim}})/U(D_{\text{Por}} \neq D_{\text{Keim}}) = D_{\text{Por}}(D_{\text{Por}} = D_{\text{Keim}})/D_{\text{Por}}(D_{\text{Por}} \neq D_{\text{Keim}}),$$

wobei eine Abweichung von diesem Verhältnis bis zu $\pm 8\%$

möglich ist.

[0055] In Fig. 3 und Fig. 4 sind die Anordnung und die Größe sowohl der röhrenförmigen Poren 24 als auch der interstitiellen Zusatzporen 26 an der Oberfläche des Aluminiumoxids 22 dargestellt. Zu sehen ist, dass die Zusatzporen 26 an der Oberfläche der Aluminiumschicht 22 einen geringeren Durchmesser aufweisen, als die an den Keimstellen 20, d. h. an den Punkten des hexagonalen Gitters erzeugten Poren 24.

[0056] Wie der Fig. 5 zu entnehmen ist, gleicht sich der Durchmesser der interstitiellen Poren 26 ab einer gewissen Tiefe von der Oberfläche der Aluminiumoxidschicht 22 aus gesehen aber dem Durchmesser der an den Keimstellen 20 erzeugten Poren 24 an, so dass die regulären und die interstitiellen Poren 24, 26 ab einer bestimmten Tiefe unterhalb der Oberfläche identisch ausgebildet und nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind.

[0057] Das Ergebnis ist also eine hexagonale Anordnung von röhrenförmigen Poren 24, 26, deren Periodizität erheblich kleiner als die der durch den Stempel 10 übertragenen Struktur ist. Der mittlere Porenabstand D_{Por} beträgt dabei ungefähr drei Fünftel des mittleren Keimabstands D_{Keim} ($D_{\text{Por}} \approx 0,6 D_{\text{Keim}}$).

[0058] Durch die Entfernung eines oberflächennahen Bereiches der porösen Aluminiumoxidschicht 22 und der Aluminiumschicht 16 lässt sich eine Aluminiumoxidschicht 22 erzeugen, die eine hochgeordnete periodische Porenstruktur aufweist, die im Wesentlichen nahezu identische Röhren 24, 26 umfasst.

[0059] In Fig. 6 sind die wesentlichen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Stempels dargestellt. Ausgangsmaterial ist in diesem Ausführungsbeispiel ein als Hilfssubstrat dienender monokristalliner (100) - orientierter Siliziumwafer, beispielsweise mit einem Durchmesser von 4 Zoll (Fig. 6a). Silizium ist ein in der Halbleitertechnologie weitverbreitetes Material, dessen Handhabung hinreichend bekannt ist und zu dessen Bearbeitung bekannte Verfahren und Prozesse aus dem Bereich der Mikrochip-Herstellung verwendet werden können. Aus diesem und einem weiteren Grund, der gleich deutlich werden wird, erweisen sich monokristalline Siliziumwafer als besonders günstige Hilfssubstrate. Grundsätzlich sind aber auch Hilfssubstrate aus anderen Halbleitermaterialien oder sogar aus metallischen Materialien denkbar.

[0060] Das Si-Hilfssubstrat 28 wird nach einer Reinigungsvorbehandlung zunächst mit einer Siliziumdioxidschicht 30 versehen, beispielsweise mittels eines thermischen Oxidationsverfahrens (Fig. 6b). Die Oxidschicht 30 wird dann mit einer Fotolackschicht 32 überzogen, die bspw. mittels einer geeigneten Maske und entsprechender Belichtung mit einer hexagonal angeordneten Lochstruktur mit einer Gitterkonstante von beispielsweise 500 nm und einem Lochdurchmesser von 300 nm versehen wird, beispielsweise durch Lithographie bei tiefem UV (248 nm) (Fig. 6c). Nach der Entwicklung des Fotolacks 32 wird die belichtete Struktur beispielsweise durch Ätzen in Flusssäure in die SiO_2 -Schicht 30 übertragen (Fig. 6d).

[0061] Danach werden durch die geöffnete Fotolackschicht 32 und die Oxidschicht 30 hindurch, beispielsweise in KOH, invertierte Pyramiden 34 anisotrop in das Si-Hilfssubstrat 28 geätzt. Hierbei erweist sich die Verwendung des (100)-Siliziumsubstrats 28 als besonders vorteilhaft, da durch eine geeignete Konzentration der KOH-Lösung ein präferenzielles Ätzen entlang bestimmter Kristallrichtungen erreicht werden und somit anisotrop geätzt werden kann. Auf diese Weise lassen sich sehr regelmäßige invertierte pyramidale Strukturen zu erzeugen (Fig. 6e).

[0062] Nach Bildung der invertierten Pyramiden 34 wird

die Fotolackschicht 32 in Aceton abgelöst und die SiO_2 -Schicht 30 in Flusssäure vom Si-Hilfssubstrat 28 abgetragen und der Siliziumwafer 28 gereinigt (Fig. 6f).

[0063] Anschließend wird eine Hartmaterialschiicht 36 auf die strukturierte Oberfläche des Siliziumwafers 28 aufgebracht (Fig. 6g). Bei der Hartmaterialschiicht 36 handelt es sich bevorzugt um eine einige Hundert Nanometer dicke Si_3N_4 -Schicht, die beispielsweise mittels chemischer Gasphasenabscheidung gebildet wird. Ebenso sind aber auch Hartmaterialschiichten 36 aus SiN, SiC oder C denkbar. Die Hartmaterialschiicht 36 passt sich mit ihrer Oberfläche der strukturierten Oberfläche des Siliziumsubstrats 28, d. h. der Oberfläche der invertierten Pyramiden 34 an, so dass die Hartmaterialschiicht 36 zumindest auf ihrer zum Hilfssubstrat 28 weisenden Oberfläche mit einer hexagonalen Anordnung von pyramidalen Erhebungen 18 versehen wird.

[0064] Auf die vom Hilfssubstrat 28 wegweisende Oberfläche der Si_3N_4 -Schicht 36 wird eine Schicht aus Spin-on-Glas (SOG) aufgebracht (Fig. 6h). Diese als Pufferschicht wirkende SOG-Schicht 38 dient einerseits zum Einneben der vom Hilfssubstrat 28 wegweisenden Oberfläche der Hartmaterialschiicht 36 und andererseits als Haftuntergrund für eine Haftverbindung zwischen der Hartmaterialschiicht 36 und einem Trägersubstrat 40, die beispielsweise durch einen Bondingprozess erreicht werden kann (Fig. 6i). Das Trägersubstrat 40 umfasst vorzugsweise ebenfalls ein Siliziumsubstrat, wobei auch hier gilt, dass für das Trägersubstrat 40 auch andere Materialien, insbesondere andere Halbleitermaterialien, aber auch metallische Materialien in Betracht kommen.

[0065] Abschließend wird das Si-Hilfssubstrat 28 von der Hartmaterialschiicht 36 abgelöst. Dieses kann sowohl auf mechanische Weise, beispielsweise durch Schleifen und/oder Polieren, durch nasschemisches Ätzen, durch plasmaunterstütztes Ätzen oder durch eine beliebige Kombination dieser Abtragsverfahren erreicht werden (Fig. 6j).

[0066] Das Ergebnis ist ein aus einem Trägersubstrat 40, einer SOG-Schicht 38 und einer mit einer periodischen Anordnung von pyramidalen Erhebungen 18 versehenen Hartmaterialschiicht 36 bestehender erfindungsgemäßer Stempel 10, der durch ausschließlich VLSI-kompatible Verfahrensschritte hergestellt wurde. Aufgrund der aus Si_3N_4 gebildeten Hartmaterialschiicht 36 lässt sich die dreidimensionale Struktur des Stempels 10 zerstörungsfrei auf eine vergleichsweise weiche Aluminiumschicht 16 übertragen, so dass der Stempel 10 mehrfach verwendbar ist, d. h. für zahlreiche Stempelvorgänge verwendet werden kann.

[0067] Nachfolgend wird eine spezielle Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Stempels 10 sowie der damit erzeugten periodischen Porenanordnung in porösem Aluminiumoxid beschrieben. Wie oben erläutert wird ein (100)-orientierter 4" Siliziumwafer mit einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter mit einer Gitterkonstanten von 500 nm und einem Lochdurchmesser von 300 nm mittels tiefer UV-Lithographie (248 nm) strukturiert.

[0068] Gemäß dem oben beschriebenen Verfahren werden mittels der im Siliziumsubstrat erzeugten invertierten Pyramiden hexagonal angeordnete pyramidale Erhebungen mit einer Höhe von 260 nm und einer Gitterkonstanten von 500 nm in einer 300-500 nm dicken Si_3N_4 -Schicht erzeugt.

[0069] Zur Vorbereitung auf die Bildung des porösen Aluminiumoxids wird die Oberfläche einer Aluminiumschicht mechanisch poliert, um vor dem Stempelvorgang eine besonders glatte Oberfläche mit einer Rauigkeit von $R_q < 100$ nm zu erreichen.

[0070] Mit einem Druck von 5 kN/cm² wird dann die hexagonale Struktur des Stempels auf die Oberfläche der Aluminiumschicht übertragen, wobei rechteckige Vertiefungen

mit einer Tiefe von ungefähr 40 nm in der Oberfläche der Aluminiumschicht erzeugt werden, die bei der Bildung des Aluminiumoxids als Keimstellen dienen. Durch die Verwendung einer Stempelfläche mit pyramidalen Erhebungen ist es möglich, einen Stempeldruck zu wählen, der ungefähr 50mal kleiner als bei ähnlichen bekannten Stempelverfahren ist (H. Masuda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38, L140 (1999); S. Pang et al., J. Vac. Sci. Technol. B16, 1145 (1998)).

[0071] Bei der Verwendung einer Stempelfläche mit 260 nm hohen pyramidalen Erhebungen ist es grundsätzlich möglich, ungefähr 260 nm tiefe Abdrücke in der Aluminiumschicht zu erzeugen. Dabei wird im Fall von pyramidalen Erhebungen bei Erhöhung des Stempeldrucks aber nicht nur die Tiefe des Gitterabdrucks, sondern auch die laterale Dimension der Vertiefungen erhöht.

[0072] Anschließend wird die geprägte Oberfläche der Aluminiumschicht in Oxal- oder Phosphorsäure anodisiert. Um eine Übereinstimmung von Porenabstand und Keimabstand zu erhalten, müsste gemäß der Proportionalitätsabhängigkeit $D_{\text{por}} = 2,5 \text{ nm/V} \cdot U$ bei einer Gitterkonstanten von 500 nm eine Spannung U von ungefähr 200 Volt angelegt werden, um einen mittleren Porenabstand von 500 nm zu erhalten. Um jedoch einen mittleren Porenabstand von 250 nm zu erreichen, wird die Anodisierung bei 100 V durchgeführt (vgl. Fig. 3), bzw. bei 120 V, um den mittleren Porenabstand auf 300 nm einzustellen (vgl. Fig. 4).

[0073] Bei einem Anodisierungspotential U von 120 V gelingt es, ausgehend von dem Keimstellengitter mit der Gitterkonstanten von 500 nm in 1,7% Phosphorsäure eine perfekt hochgeordnete Porenanordnung mit einem mittleren Porenabstand von 300 nm zu erzeugen. Ab einer Tiefe von 3 µm gemessen von der Oberfläche des Aluminiumoxids weisen alle Poren gleiche Durchmesser von 85 nm über eine Porenlänge von 80 µm auf. Die an den Gitterplätzen gelegenen, d. h. an den Keimstellen erzeugten Poren sind nicht von interstitiellen, zwischen jeweils 3 benachbarten "regelmäßigen" Poren gelegenen Poren zu unterscheiden.

[0074] Durch den Selbstorganisationseffekt ist es folglich möglich, hochgeordnete Porenstrukturen zu erzeugen, deren Gitterkonstante kleiner als die der Struktur auf der Stempelfläche ist. Dies ermöglicht beispielsweise die Erzeugung von Porenstrukturen mit einer Gitterkonstante von 100 nm mittels eines Stempels mit einer Gitterkonstanten von 180 nm oder sogar von 40 nm-Porenstrukturen mittels eines Stempels mit einer 60 nm-Gitterkonstanten, und zwar bei nur einmaligem Andrücken des Stempels.

[0075] Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Querschnitt der röhrenförmigen Poren an der Oberfläche des Aluminiumoxids von der Strukturform auf der Stempelfläche und vom Stempeldruck abhängig ist. Ein rechteckiger Querschnitt der Poren an der Oberfläche des Aluminiumoxids kann erzielt werden, wenn die Strukturübertragung durch rechteckige Erhebungen und bei einem hohen Stempeldruck erfolgt, während man bei geringem Stempeldruck kreisförmige Porenquerschnitte erhält.

[0076] Im Gegensatz dazu ist der Porenquerschnitt am Boden der Poren, d. h. an der Grenzfläche zwischen Aluminiumoxid und Aluminiumschicht, hauptsächlich durch den Stromfluss und die Elektrolyten beeinflusst und nicht durch die Form des Abdrucks in der Oberfläche der Aluminiumschicht. Wird die rechteckige Struktur folglich bei hohem Stempeldruck übertragen, so kann man eine Veränderung des Porenquerschnitts in Längsrichtung der Poren beobachten, angefangen von einem rechteckigen Querschnitt an der Oberfläche des Aluminiumoxids bis hin zu einem runden Querschnitt am Boden der röhrenförmigen Poren.

[0077] Als Nachweis über die gute Realisierbarkeit der erfindungsgemäßen Verfahren und des erfindungsgemäßen

Stempels dienen die in den Fig. 7 bis 11 gezeigten Raster-elektronen-Mikroskopaufnahmen der Stempelfläche 12 des Stempels 10 mit den Erhebungen 18 (Fig. 7a und 7b), der Anordnung der Poren 24, 26 an der Oberfläche der Aluminiumoxidschicht 22 (Fig. 8 und Fig. 9), sowie der Porenanordnung in einer Tiefe von 3 µm unterhalb der Oberfläche der der Aluminiumoxidschicht 22 (Fig. 10) und der Anordnung und Form der Poren 24, 26 in ihrer Längsrichtung gesehen (Fig. 11).

Bezugszeichenliste

- 10 Stempel
- 12 Stempelfläche
- 14 Oberfläche
- 16 Aluminiumschicht
- 18 Erhebung/Pyramide
- 20 Vertiefung
- 22 Aluminiumoxid
- 24 Pore
- 26 Pore
- 28 Hilfssubstrat
- 30 Oxidschicht
- 32 Fotolackschicht
- 34 invertierte Pyramide
- 36 Hartmaterialschiicht
- 38 SOG-Schicht
- 40 Trägersubstrat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von porösem Material mit periodischer Porenanordnung, bei dem in einem Oberflächenbereich (14) einer Materialschicht (16) Keimstellen (20) mit einem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) mit Hilfe eines Stempels (10) erzeugt werden, dessen Stempelfläche (12) zumindest bereichsweise mit periodisch angeordneten Erhebungen (18) mit dem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) versehen ist, und der Oberflächenbereich (14) der Materialschiicht (16) einer elektrochemischen Ätzlösung und einer elektrischen Spannung derart ausgesetzt wird, dass sich in Abhängigkeit von der Anordnung der Keimstellen (20) und von der gewählten Spannung eine selbstorganisierte regelmäßige Porenstruktur (24) mit einem mittleren Porenabstand (D_{por}) ausbildet, der ungleich dem mittleren Keimabstand (D_{Keim}) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Material Aluminium verwendet wird und die Ätzlösung derart gewählt wird, dass sich als poröses Material Aluminiumoxid bildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Material ein Ventilmaterial, wie z. B. Ti, Ta oder Nb, verwendet wird und die Ätzlösung derart gewählt wird, dass als poröses Material ein entsprechend poröses Ventilmaterial entsteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Stempel (10) zur Erzeugung der Keimstellen (20) direkt mit dem Oberflächenbereich (14) der Materialschiicht (16) in Kontakt gebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Stempel (10) derart auf den Oberflächenbereich (14) der Materialschiicht (16) gedrückt wird, dass die Erhebungen (18) in der Materialschiicht (16) als Keimstellen wirkende Vertiefungen (20) erzeugen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Spannung ein mittlerer Porenabstand (D_{Por}) eingestellt wird, der kleiner als der mittlere Keimabstand (D_{Keim}) ist, wobei durch einen Selbstorganisationsprozess zusätzliche, zwischen den Keimstellen (20) gelegene Poren (26) gebildet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung derart eingestellt wird, dass sich an jeder Keimstelle (20) eine Pore (24) und zusätzlich jeweils im Zentrum eines durch drei benachbarte Keimstellen (20) gebildeten Dreiecks eine Pore (26) ausbilden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung derart eingestellt wird, dass das Verhältnis $D_{\text{Por}}/D_{\text{Keim}}$ ungefähr 0,6 beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Spannung ein mittlerer Porenabstand D_{Por} eingestellt wird, der größer als der mittlere Keimabstand D_{Keim} ist, wobei überzählige Keimstellen durch einen Selbstorganisationsprozess reduziert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung derart eingestellt wird, dass das Verhältnis $D_{\text{Por}}/D_{\text{Keim}}$ ungefähr 1,66 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Stempels, z. B. zur Anwendung bei einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem in einem Oberflächenbereich eines Hilfssubstrats (28) eine dreidimensionale erste Struktur (34) erzeugt wird, zumindest auf den die erste Struktur (34) aufweisenden Oberflächenbereich des Hilfssubstrats (28) eine Hartmaterialschi-
cht (36) derart aufgebracht wird, dass sich an der an das Hilfssubstrat (28) angrenzenden Oberfläche der Hartmaterialschi-
cht (36) eine zweite Struktur (18) ausbildet, die zur ersten Struktur (34) invers ist, die vom Hilfssubstrat (28) wegweisende Oberfläche der Hartmaterialschi-
cht (36) mit einem Trägersubstrat (40) verbunden wird, und das Hilfssubstrat (28) von der Hartmaterialschi-
cht (36) gelöst wird.
12. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Oberflächenbereich des Hilfssubstrats (28) Vertiefungen (34) erzeugt werden.
13. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Oberflächenbereich des Hilfssubstrats (28) invertierte Pyramiden (34) erzeugt werden.
14. Herstellungsverfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die invertierten Pyramiden (34) durch plasmaunterstütztes oder nasschemisches Ätzen erzeugt werden.
15. Herstellungsverfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die invertierten Pyramiden (34) durch preferentielles Ätzen entlang bestimmter Kristallrichtungen in einem kristallinen Hilfssubstrat (28), insbesondere einem Siliziumsubstrat, erzeugt werden.
16. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest auf den die erste Struktur (34) aufweisenden Oberflächenbereich des Hilfssubstrats (28) eine Hartmaterialschi-
cht (36) aus Si_3N_4 , SiN, SiC, SiO_2 oder C abgeschieden wird.
17. Herstellungsverfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartmaterialschi-
cht (36) mittels Kleben oder Bonden mit dem Trägersubstrat (40)

verbunden wird.

18. Herstellungsverfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Hartmaterialschi-
cht (36) und dem Trägersubstrat (40) eine Zwischenschicht (38), insbesondere eine Schicht aus Spin-on-glass, angeordnet wird.
19. Stempel zur bzw. bei Anwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und hergestellt mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 11 bis 18, mit zumindest einem Trägersubstrat (40), auf dem zumindest eine Hartmaterialschi-
cht (36) angeordnet ist, die zumindest an ihrer vom Trägersubstrat (40) wegweisenden Oberfläche (12) zumindest bereichsweise Erhebungen (18) aufweist.
20. Stempel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen (18) periodisch angeordnet sind, wobei die Periodizität bevorzugt im Submikrometerbereich und insbesondere im Bereich einiger 10 nm bis einiger 1000 nm liegt.
21. Stempel nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen (18) hexagonal angeordnet sind.
22. Stempel nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen (18) quadratisch angeordnet sind.
23. Stempel nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen (18) Pyramiden, Pyramiden mit abgerundeten Spitzen oder Pyramidenstümpfe sind.
24. Stempel nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen (18) als Zylinder, Kegel, Kegel mit abgerundeten Kegelspitzen oder sphärisch ausgebildet sind.
25. Stempel nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartmaterialschi-
cht (36) aus Si_3N_4 , SiN, SiC, SiO_2 oder C gebildet ist.
26. Stempel nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägersubstrat (40) aus einem Kristallmaterial, insbesondere aus Silizium, gebildet ist.
27. Stempel nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Trägersubstrat (40) und der Hartmaterialschi-
cht (36) eine Zwischenschicht (38) angeordnet ist, die insbesondere aus Spin-on-glass (SOG) gebildet ist.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

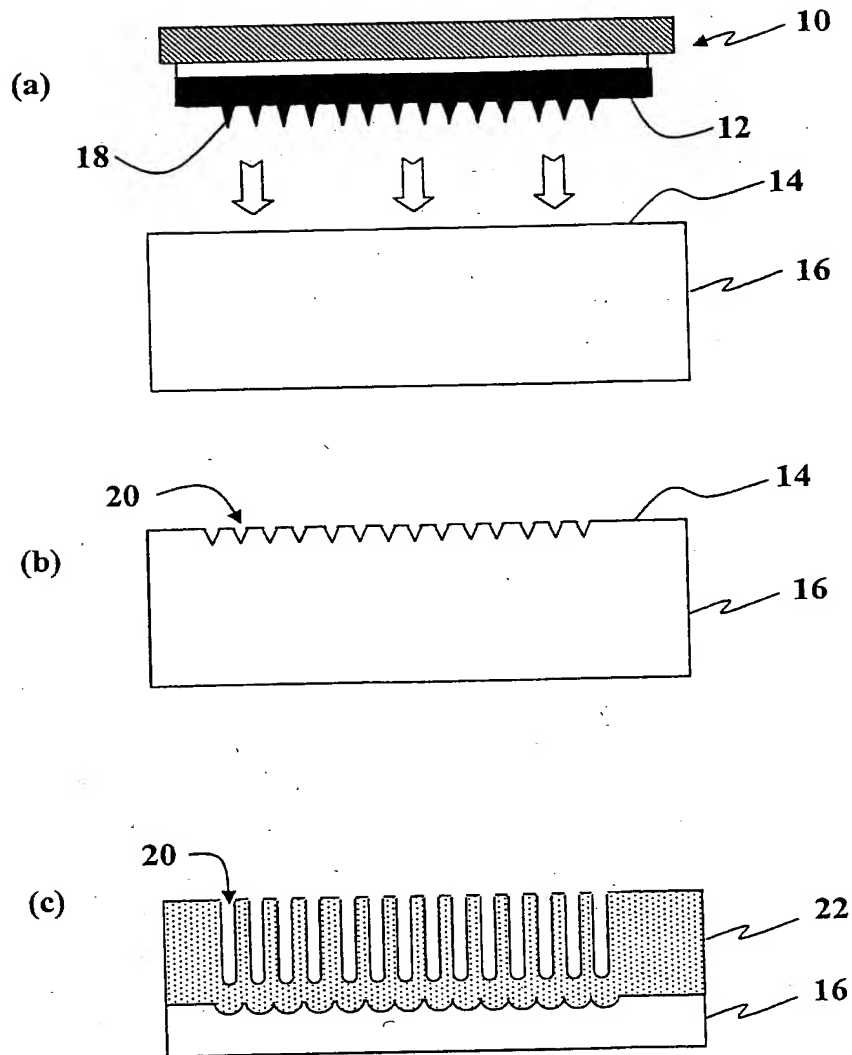


Fig. 2

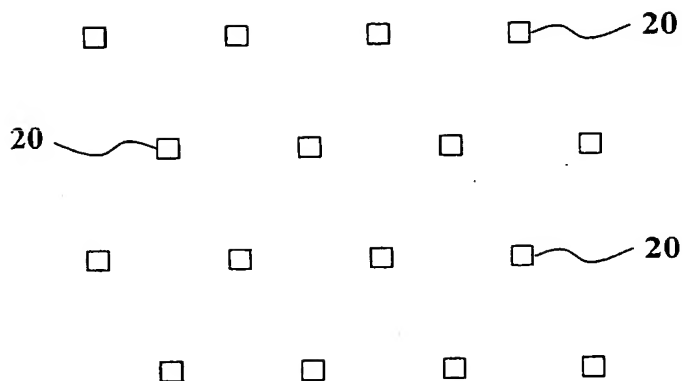


Fig. 3

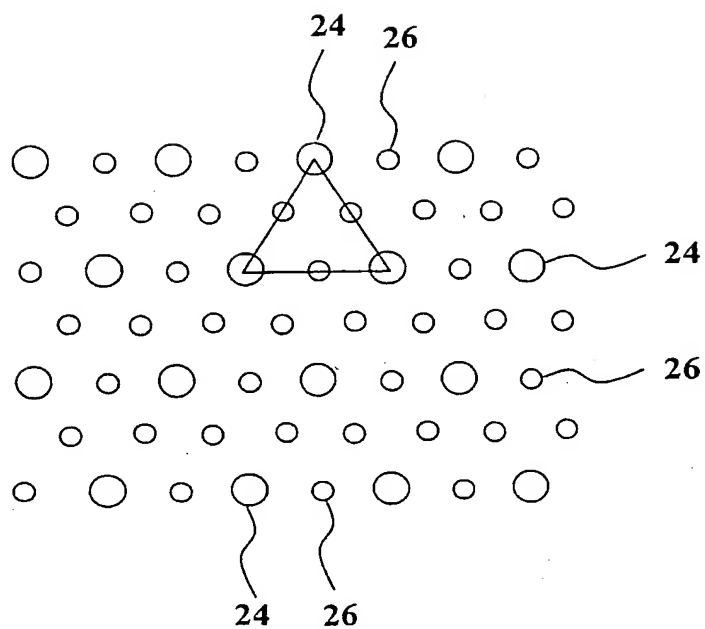


Fig. 4

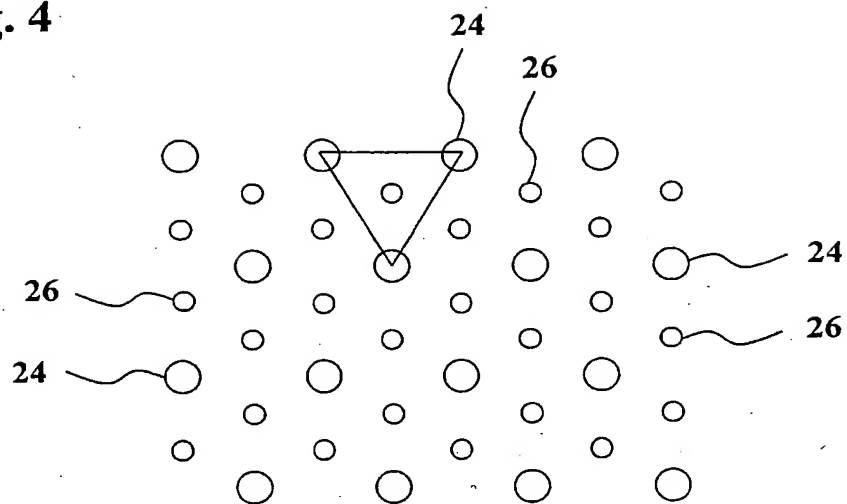


Fig. 5

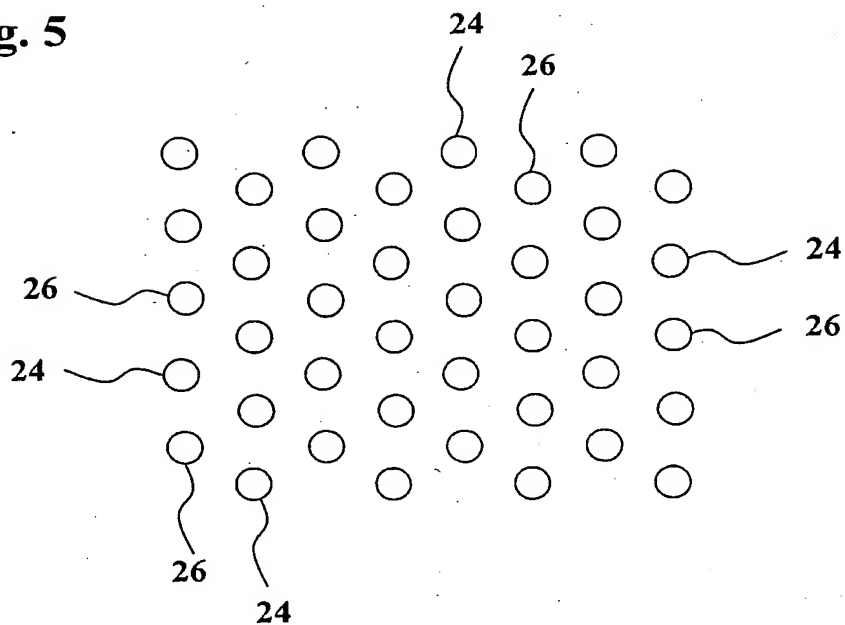


Fig. 6

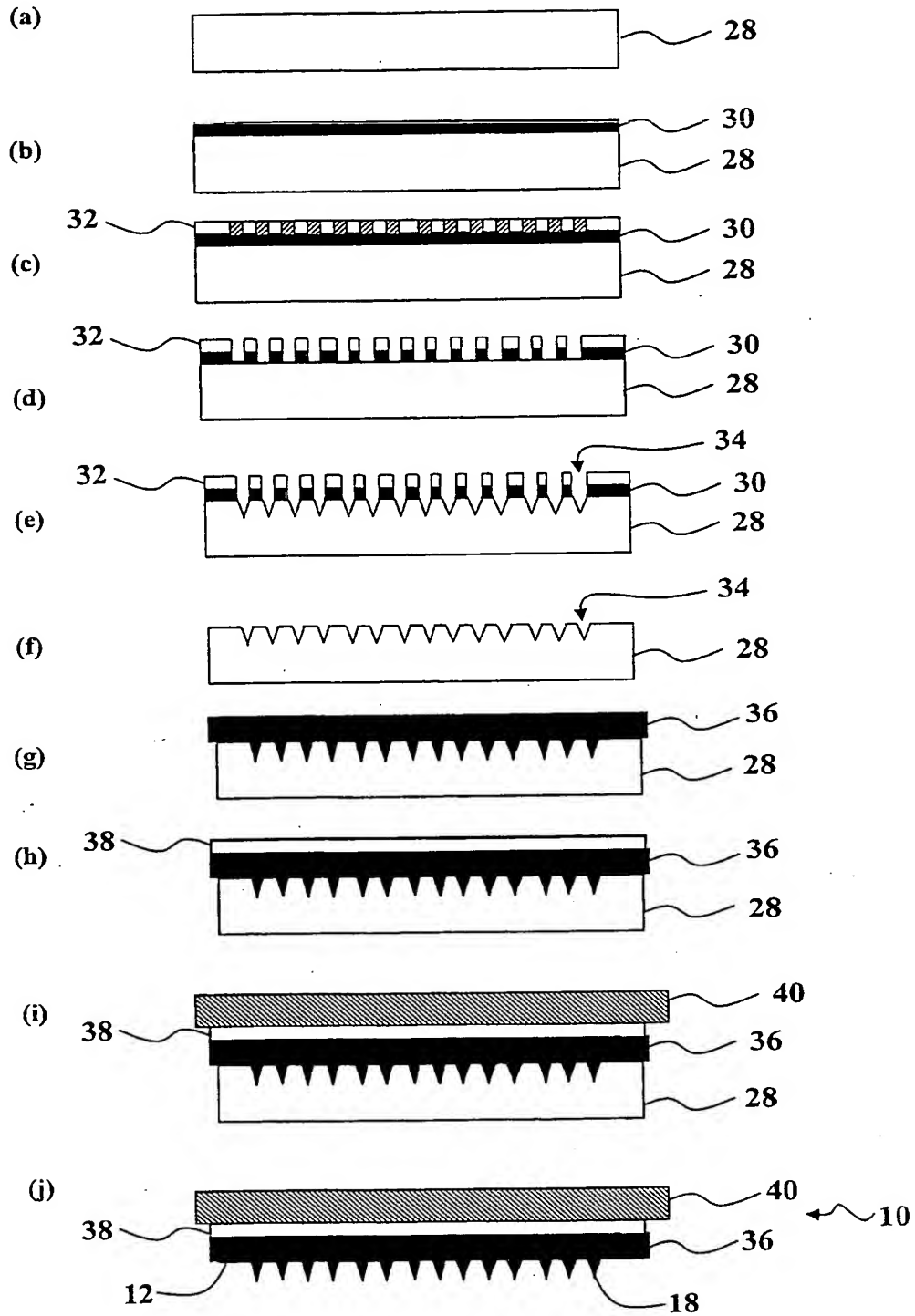


Fig. 7a

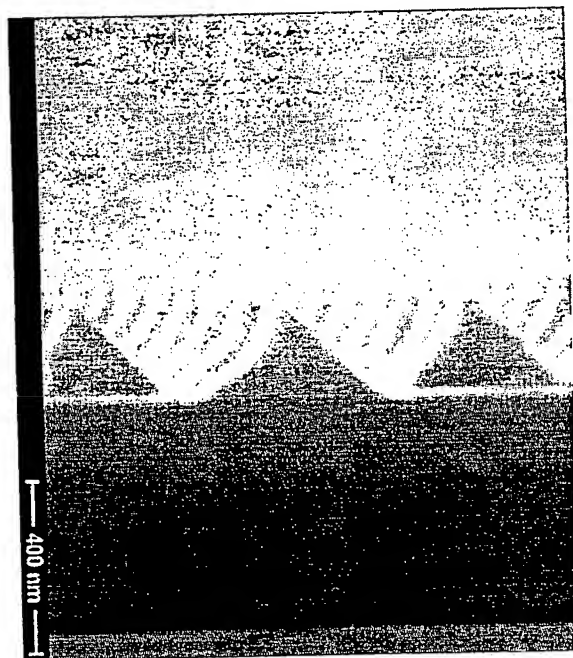


Fig. 7b

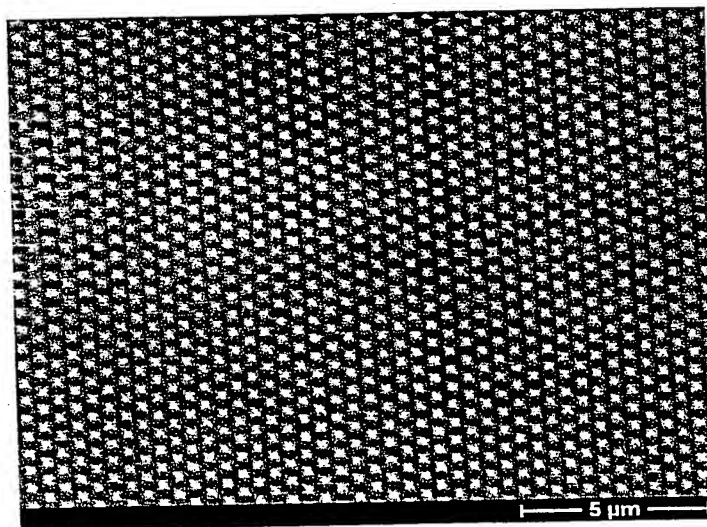


Fig. 8

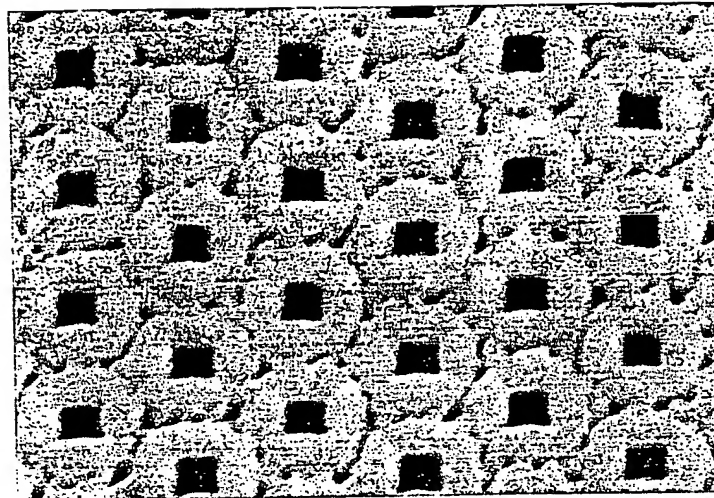


Fig. 9

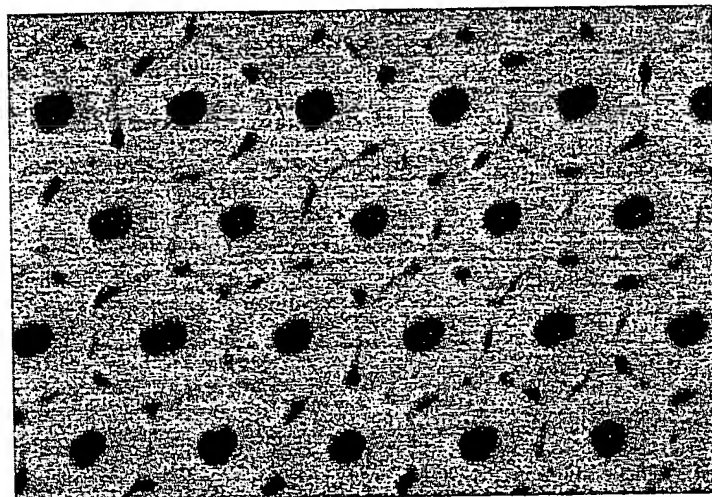


Fig. 10

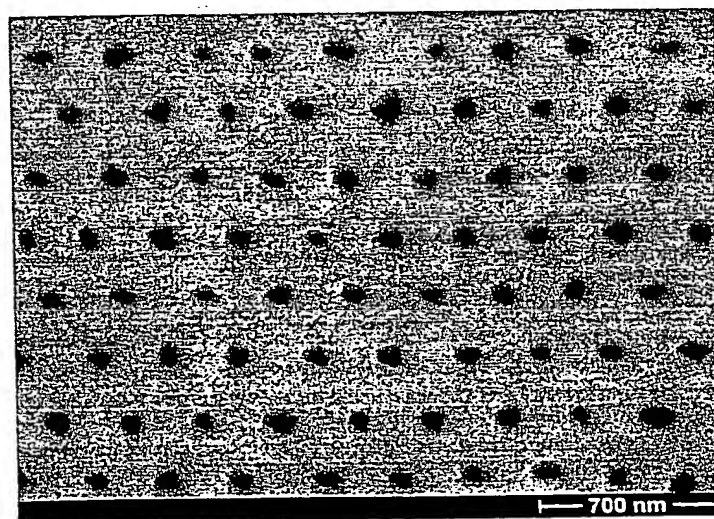
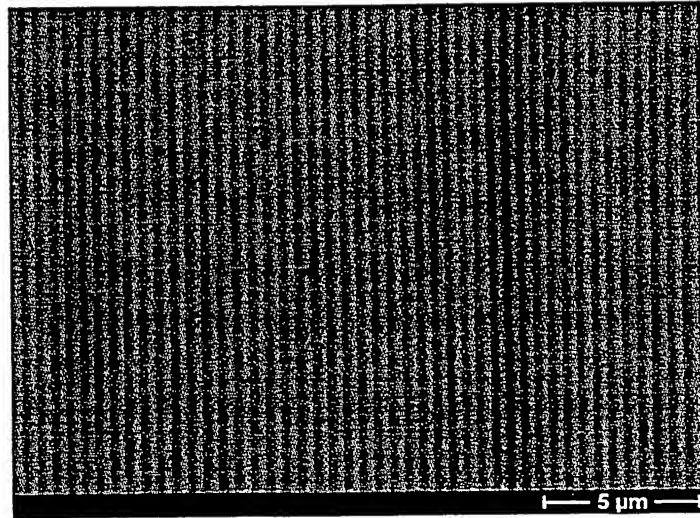


Fig. 11



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)